

## (54) FILM FOR USE ON OVERHEAD PROJECTOR

(11) 60-224578 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP

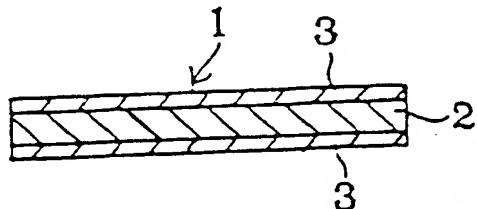
(21) Appl. No. 59-80110 (22) 23.4.1984

(71) FUJIMORI KOGYO K.K. (72) AKIRA SASAKI(1)

(51) Int. Cl'. B41M5/00,B32B27/08,B32B27/30,G03G7/00//G03B21/132

**PURPOSE:** To enhance receptivity to water base inks, by a method wherein a transparent hydrophilic coat layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance is laminated on one side or both sides of a transparent base film layer consisting of a synthetic resin.

**CONSTITUTION:** The film 1 comprises the transparent hydrophilic coat layer 3 on one side or both sides of the transparent base film layer 2. Therefore, when characters, a picture or the like is drawn on the coat layer 3 by using water base inks, the inks are favorably received by the hydrophilic coat layer 3, and are dried rapidly, so that scaling off of the inks due to abrasion or the like is prevented from occurring after drying. Where the coat layer 3 is provided on both sides of the base film layer 2, the film 1 is less likely to curl, as compared with the case where the coat layer 3 is provided only on one side of the film layer 2. The film layer 2 is preferably constituted of a polyester. Polyvinyl alcohol may be suitably used as a material for the hydrophilic coat layer.



## (54) FILM FOR DRAWING PICTURE THEREON

(11) 60-224579 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP

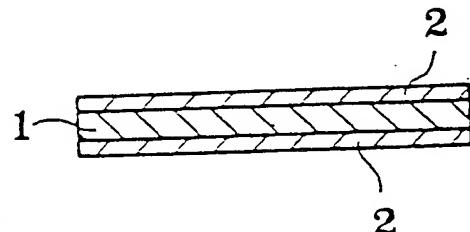
(21) Appl. No. 59-80111 (22) 23.4.1984

(71) FUJIMORI KOGYO K.K. (72) ICHIROU SATOU

(51) Int. Cl'. B41M5/00,B32B27/08,B32B27/18,B32B27/30,G03G7/00//G03B21/132

**PURPOSE:** To enhance receptivity to water base inks, by a method wherein an ink-receiving layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance containing an inorganic salt compound is laminated on one side or both sides of a transparent support film layer consisting of a synthetic resin.

**CONSTITUTION:** The film for drawing a picture thereon comprises the ink-receiving layer 2 consisting of a water-soluble high molecular weight substance containing an inorganic salt compound, the layer 2 being laminated on one side or both sides of the transparent support film 1 consisting of a synthetic resin, and characters or a picture are written or drawn on the layer 2 with a writing means or the like. The material for the support film layer is preferably a polyester. The water-soluble high molecular weight substance may be polyvinyl alcohol or polyvinyl methyl ether. Generally, the thickness of the ink-receiving layer is preferably 1~30μm. Accordingly, since the ink-receiving layer consisting of a water-soluble high molecular weight substance is provided, characters or a picture can be written or drawn with any kind of writing means or apparatuses, and particularly, water base inks can be favorably used.



## (54) INK JET RECORDING MEDIUM

(11) 60-224580 (A) (43) 8.11.1985 (19) JP

(21) Appl. No. 59-82468 (22) 23.4.1984

(71) MITSUBISHI SEISHI K.K. (72) SHIGEHIKO MIYAMOTO

(51) Int. Cl'. B41M5/00,D21H1/10,D21H1/34

**PURPOSE:** To enable the degree of spreading of dots to be optimally controlled, by a method wherein synthetic amorphous silica surface-treated with a silane coupling agent is incorporated in an ink-receiving layer as a pore-forming material.

**CONSTITUTION:** Synthetic amorphous silica surface-treated with a silane coupling agent is incorporated in the ink-receiving layer as a pore-forming material, thereby favorably controlling the degree of spreading of dots (which greatly affects the resolution) while maintaining a sufficient ink absorption rate and a sufficient ink absorption capacity. Synthetic amorphous silica generally has an extremely high specific surface area according to the BET method of 80~800m<sup>2</sup>/g, and by treating the pigment with a silane coupling agent, the affinity of the pigment for an ink vehicle can be adequately controlled while retaining the absorption capacity of the ink vehicle, and an ink-receiving layer having an appropriate dot-spreading property can be obtained.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-224580

⑬ Int.CI.<sup>4</sup>  
 B 41 M 5/00  
 D 21 H 1/10  
 1/34

識別記号 庁内整理番号

6771-2H  
 7921-4L  
 7921-4L

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット用記録媒体

⑯ 特願 昭59-82468

⑰ 出願 昭59(1984)4月23日

⑱ 発明者 宮本 成彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑳ 代理人 木本 正也

### 明細書

#### 1. 発明の名称

インクジェット用記録媒体

#### 2. 特許請求の範囲

支持体上に、合成無定形シリカ及び水性接着剤からなるインク受容層を設けてなるインクジェット記録用紙に於いて、該合成無定形シリカがシランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とするインクジェット用記録媒体。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた、特に多色記録に適したインクジェット用記録媒体に関するものである。

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛射させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低噪音、多色化が

容易、記録パターンの複雑性が大きい、更に現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含む各種图形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画に比較して過色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくて済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコートド紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高濃度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が

高く、色調が明るく彩やかであると、インクの吸収が早くインクドットが愈なった場合に於いても、インクが流れ出したり、にじんだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなくかつ周辺が滑らかでぼやけないこと。更に、記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強されること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の顔料を懸濁させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内含したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

- 3 -

クを記録媒体に噴射して、記録画像を得るインクジェット記録方法について、該記録媒体が少なくとも一層のインク受理層を持ち、該インク受理層中に空隙構成材料として、シランカップリング剤で、表面処理した合成無定形シリカを含有させることによって、インク吸収速度、インク吸収容量を充分に保ちながら、解像度に影響の大きいドットのにじみ具合を好適に調整出来ることを見い出し、本発明を成したものである。

本発明により、シランカップリング剤で表面処理した合成無定形シリカが如何ドットのにじみ具合を調整出来るかは定かではないが、およそ下記のように考えられる。

合成無定形シリカは通常BET法による表面積が $80 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ と極めて大きく、更に表面に水酸基を配位した構造で、水分子の吸着能力も大きく、極めて親水性の顔料であると言える。これらをインク受理層に使用するとインク吸収能力は大きくなるが、同時にインクビヒク

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性的微層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非晶質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗沫紙の例が開示されている。これらのコートドット紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言った点では、一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、吸収能力の点では一般紙タイプに及ばなかったり、コートタイプの中でも更に優秀があることが判った。

そこで本発明者らは、特開昭58-110287で吸収速度が速く、吸収容量の大きいコートタイプの構造を提案しているが、その様、脱脂検討して吸収能力の改良及びドット径の大きさ(ニジミ率)を調整することに成功し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明者らは、インクジェット用イン

- 4 -

ルとの親和力も大きい為、吸収と浸透との競合になり、使用した顔料の表面積及びインク受理層の厚さ等により吸収能力が決まり同時にドットのにじみ具合も決まってしまう。ところが、本発明の如く、使用顔料をシランカップリング剤により処理することにより、インクビヒクルの吸収容量は変えずに、インクビヒクルとの親和性を微妙に調節することが可能になり、適度なにじみ具合を持つ、インク受理層とすることが出来るのである。このことは親和性を固体の表面エネルギーとインクビヒクルの表面エネルギーの差と考へてみると理解出来る。通常、固体表面エネルギーが液体の表面エネルギーに近いか、大きい時、親和性は大であると考えられ、固体表面エネルギーが液体の表面エネルギーより小さくて差がある程、親和性はとぼしくなる。シリカ表面は前述したように、水分子と極めて親和性があると考えられるが、該表面をシランカップリング剤の如く表面エネルギーを低くすると考えられる物質で処理することは該表面処

- 5 -

-462-

- 6 -

無顔料とインクビヒクルとの親和性を低下させる方向に働くと考えられ、その含有量によって表面エネルギーの差を調節することでドットのじみ具合を調節出来るのである。

本発明で言う合成無定形シリカとは、四塩化ケイ素の熱分解による乾式法シリカ、ケイ酸ナトリウムの成、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈殿生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの成などによる熱分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を加えることによって数ミリミクロンから數十ミリミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となつたシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミニウムナトリウム等を出発物質として80℃～120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキュラーシーブ等、二酸化ケイ素を主体とする合成ケイ素化合物で、これら

- 7 -

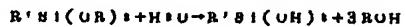
プリントの最小被覆面積および合成無定形シリカの表面積によって決めるべき問題であるが、本発明においては0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%で、あまり多いと合成無定形シリカが吸水性になり過ぎ水に分散しなくなる為、好ましくない。

本発明では上記シランカップリング剤処理合成無定形シリカを下記無機あるいは有機の顔料と併用することも出来る。この場合、シランカップリング剤処理合成無定形シリカは全顔料の20重量%以上、好ましくは40重量%以上使用する。併用出来る無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリイン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸チタン、硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等の白色顔料及び有機顔料としては、ステレン系プラスチックビ

の生成過程又は製造後にシランカップリング剤の水溶液と混合あるいはシランカップリング剤の水溶液を噴して合成無定形シリカ一體の表面に付着させることで反応させ、シランカップリング剤処理合成無定形シリカとすることが出来る。シランカップリング剤とは、下記一般式で表わされRはケイ素原子に結合している加水分解性の基をあらわし、塩素、



アルコキシ基、及びアセトキシ基が一般に用いられる。これらの基または原子は水溶液としたときに加水分解を受けてシラノールを生成し、無機顔料表面に水素結合等で配位される。



また、前記一般式において、Rは各種の有機官能性基をあらわし、クロル基、アミノ基、アミノエチル基、ウレトイド基、グリシドキシ基、エポキシミクロヘキシル基、メタクリロキシ基、ビニル基等が一般に用いられる。

シランカップリング剤の添加量は、シランカッ

- 8 -

グメント、アクリル系プラスチックペイント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等がある。

本発明で言うインク受理層とは、前記無機顔料や有機顔料に接着剤を混合し、支持体上に層状に設けた空隙のある施工層を指す。インク受理層中に使用される水性接着剤としては、例えば、硫酸鈉粉、エーテル化鈉粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合

- 9 -

-463-

-10-

成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2部~100部、好ましくは5部~30部が用いられるが顔料の粘着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、100部以上の接着剤を用いると接着剤の過量により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を複雑に小さくしてしまうため好ましくない。

又、使用するインクが水性インクである場合には、インク受理層上で画像形成後、その画像が水に濡れない方が好ましいが、その場合には耐水化剤としてカチオン性樹脂、カチオン性界面活性剤、カチオン性無機粒子等を添加することも出来る。

更に、必要なら、顔料分散剤、増粘剤、流动性改良剤、消泡剤、抑泡剤、触感剤、充泡剤、

浸透剤、着色顔料、着色染料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、緩化防止剤、防腐剤、防バイオ剤、等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質から用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適量をサイジングを施した紙で、填料は含まれても、また含まれなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合は、ポリエスチル、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリメルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは顔料を発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば炭化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、緩化剤等の多くのものが使用される。また紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工した、いわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂

-11-

表面とインク受理層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

これらの支持体上に設けるインク受理層を顔料塗液等を塗抹して形成する場合には、施工機として一般に用いられているブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラッシュコーナー、カーテンコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー、スプレー装置等が通常用いられる。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、スプレー等を適用することも可能である。支持体上にインク受理層を設けただけのシートは、そのままで本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の隙間にによるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

-12-

実施例中の諸物性値の測定は下記の概要で行った。先ず、シャープ製インクジェットプリンター（IU-700）を使用して、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、ブラック（BK）の各インクでベタ印写して得た画像について、流水に5分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度をマクベスデンシトメーター RD 514 で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の尺度とした。また、ドット径は同じインクジェットプリンターの黒色インク部の單一ドットの面積を网点面積計にて測定し、真円と仮定した面積としてその直径を算出し、その値を用いた。

また、インク吸収速度は、同じプリンターを用いて、赤印字部（マゼンタ+イエロー）のベタ印字直後（約1秒後）にペーパー押えロールに接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。更に、インク吸収容量は、ポリエチレンクリコール（PBO底400）/水が1/1の溶液を用いて20℃で10秒間一定面積のインク受達

-13-

-464-

-14-

層に接触させ、余分な液を吸収紙で吸除いて、インク受取層中に吸収された溶液の重量を測定し、平米当りのグラム数として算出した値を用いた。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

#### 実施例1.

合成無定形シリカ（カーブレックス#67、シオノギ製薬）100部を400部の水に分散させ、高速攪拌しながら、シランカップリング剤(*r*-Ocyclohexylpropyltrimethoxysilane, 日本ニッカー製)10部を5%水溶液として滴下し、滴下終了後、30分間高速攪拌を続行した。次いで静置し、上澄み液を棄て、戻過してケーキ状にし、105℃の熱風で乾燥した。乾燥後乾式粉砕をして、シランカップリング剤処理顔料とした。シランカップリング剤処理顔料100部、70部、40部を各々軽質炭酸カルシウム

-15-

シング剤(*r*-Aminopropyltrimethoxysilane, 日本ニッカー製)を各々1部、2部、5部宛上記スラリーに5%水溶液にして添加し、添加終了後、30分間高速攪拌を続行して、反応させた。このスラリーに10%に溶解したポリビニルアルコール(PVA 117 クラレ製)を固形分で30部加え、よく攪拌して塗工液とした。この塗工液をアート原紙に固形分で15g/m<sup>2</sup>になるようエアナイフコーナーで塗抹し、乾燥後、スーパーカレンダーを通じて表面を平滑にしたものを各々実施例4、5、6の記録用紙とした。これらについて評価した結果を表1に示す。

#### 比較例2.

実施例4～6に於いて、シランカップリング剤を全く添加しなかった合成無定形シリカスラリーを用いた他は全く同様にして作成した記録用紙を比較例2とした。このものについて、評価した結果を表1に示す。

(ユニバ-70、白石工業製)0、30部、60部と混合し、ポリビニルアルコール(PVA 117 クラレ製)20部を添加して、濃度18%塗工液を作成し、エアナイフコーナーで乾燥固形分13g/m<sup>2</sup>になるよう塗布乾燥して、スーパーカレンダーを通し、表面を平滑にしたものを作成例1、2、3の記録用紙とした。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 比較例1.

実施例1～3のシランカップリング剤処理顔料を全く使用せずに、軽質炭酸カルシウム(ユニバ-70 白石工業製)100部を用いて、ポリビニルアルコール20部を添加し、実施例1～3と全く同様に仕上げて、比較例1の記録用紙とした。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 実施例4～6

合成無定形シリカ(サイロイド404、富士デヴィソン化学製)100部を400部の水に分散させ、高速攪拌しながら、シランカップリ

-16-

表 - 1

項目 記録用紙	ドクト量 (mm)	インク吸収容量 (g/m <sup>2</sup> )	インク 吸収適度
実施例 1	18.1	25.3	○
〃 2	19.5	24.1	○
〃 3	20.8	23.3	○
〃 4	21.6	24.3	○
〃 5	20.1	23.5	△
〃 6	17.9	23.9	○
比較例 1	30.5	22.3	△
〃 2	28.3	24.2	○

表1から明らかのように、シランカップリング剤で表面処理をした合成無定形シリカを用いた実施例1～6は、インク吸収性を良好に保ちながら、ドクト量を小さくコントロール出来ることが認められる。